

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Juli 2001 (05.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/48087 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 69/00,
C08K 3/34 // (C08L 69/00, 55:02, 25:12)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12563

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Dezember 2000 (12.12.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 62 929.3 24. Dezember 1999 (24.12.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WARTH, Holger [DE/DE]; Pommernallee 18, 41539 Dormagen (DE). SEIDEL, Andreas [DE/DE]; Kroschstr. 14, 41542 Dormagen (DE). ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstr. 51, 41540 Dormagen (DE). WITTMANN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Str. 41, 51375 Leverkusen (DE). KELLER, Bernd [DE/DE]; Im Winkel 34, 47608 Geldern (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/48087 A1

(54) Title: POLYCARBONATE MOLDING COMPOUNDS CONTAINING A SPECIAL TALC

(54) Bezeichnung: POLYCARBONAT-FORMMASSEN MIT SPEZIELLEM TALK

(57) Abstract: The invention relates to polycarbonate graft polymer compositions that contain a special talc with an Al₂O₃ content < 1 % as a filler and that are characterized by a high tenacity, rubber glass transitions at low temperatures and good workability at low thermal expansion coefficients.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft mit speziellem Talk mit einem Al₂O₃ - Gehalt < 1 % gefüllte Polycarbonat-Pfropfpolymerisat-Zusammensetzungen, die sich durch hohe Zähigkeit, Zäh-Sprödeübergänge bei tiefen Temperaturen sowie gute Verarbeitbarkeit bei geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten auszeichnen.

Polycarbonat-Formmassen mit speziellem Talk

Die vorliegende Erfindung betrifft mit speziellem Talk gefüllte Polycarbonat-Zusammensetzungen, die sich durch hohe Zähigkeit, Zäh-Sprödübergänge bei tiefen Temperaturen sowie gute Verarbeitbarkeit bei geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten kennzeichnen.

Gefüllte bzw. verstärkte PC/ABS-Formmassen sind bekannt.

10

In EP-A 0 391 413 werden zum Beispiel PC/ABS-Formmassen, enthaltend anorganische Füllstoffe mit speziellen geometrischen Eigenschaften beschrieben, wobei die Formmassen durch einen geringeren linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, eine hohe Zähigkeit bei Stoßbeanspruchung sowie eine hohe Wärmeformbeständigkeit spezifiziert werden. Als erfindungsgemäße Füllstoffe werden Talk und nicht-kalzinierte Tonmaterialien beschrieben.

15

In EP-A 0 452 788 werden talkhaltige PC/ABS-Formmassen beschrieben, die sich besonders durch eine matte Materialoberfläche auszeichnen.

20

WO 09851737 beschreibt mineralgefüllte PC/ AES Blends, bei denen 65-85 Gew% PC mit 10-50 Gew.-% eines kautschukmodifizierten Thermoplasten mit 1-15 Gew% eines mineralischen Füllers für Formmassen eingesetzt werden sowie deren Anwendungen im Bereich Karosserieaußenteile. Vorteile sollen bei der verbesserten Dimensionsstabilität, thermischen Eigenschaft, Kerbschlagzähigkeit und Fließeigenschaften gegenüber dem Stand der Technik liegen.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit und somit des Zäh-Spröd-Überganges zu tieferen Temperaturen. Insbesondere für Karosserieaußenteile ist ein tiefer Zäh-Spröd-Übergang von großer Wichtigkeit, da

30

auch bei deutlichen Minusgraden bei einem Unfall das spröde Splittern des eingesetzten Materiales zu schwerwiegenden Verletzungen führen kann.

5 Es wurde nun gefunden, dass schlagzähmodifizierte Polycarbonat-Zusammensetzungen, die den unten beschriebenen speziellen Talk enthalten, die gewünschte Eigenschaft aufweisen. Das Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ermöglicht insbesondere einen Einsatz zur Herstellung von Karosserieaußenteilen mit hervorragender Oberflächengüte für Anwendungen, die auch bei tiefen Temperaturen einen Schutz durch umherfliegende Materialsplitter erfordern.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Polycarbonat-Zusammensetzungen enthaltend Schlagzähmodifikator und 0,05 bis 40, vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-Teile bezogen auf die Gesamtzusammensetzung eines speziellen Talks mit einem Al_2O_3 -Gehalt von kleiner als 1 Gew.-%, 15 vorzugsweise kleiner gleich 0,9, insbesondere kleiner gleich 0,7 Gew.-%, ganz besonders kleiner gleich 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Talk.

Bevorzugt sind Polycarbonat-Zusammensetzungen enthaltend

- 20 A) 30 bis 98 Gew.-Teile, vorzugsweise 40 bis 95 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 45 bis 90 Gew.-Teile mindestens eines aromatischen Polycarbonats,
- B) 0,5 bis 50, vorzugsweise 1 bis 40, besonders bevorzugt 1,5 bis 30, ganz besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-Teile mindestens eines Pfropfpolymerisats, 25
- C) 0,05 bis 40, insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-Teile, ganz besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teile eines Talks gemäß der hier angegebenen Definition.

30

Die Summe der Gewichtsteile aller Komponenten (A bis C sowie gegebenenfalls weiterer Bestandteile) ergibt dabei 100.

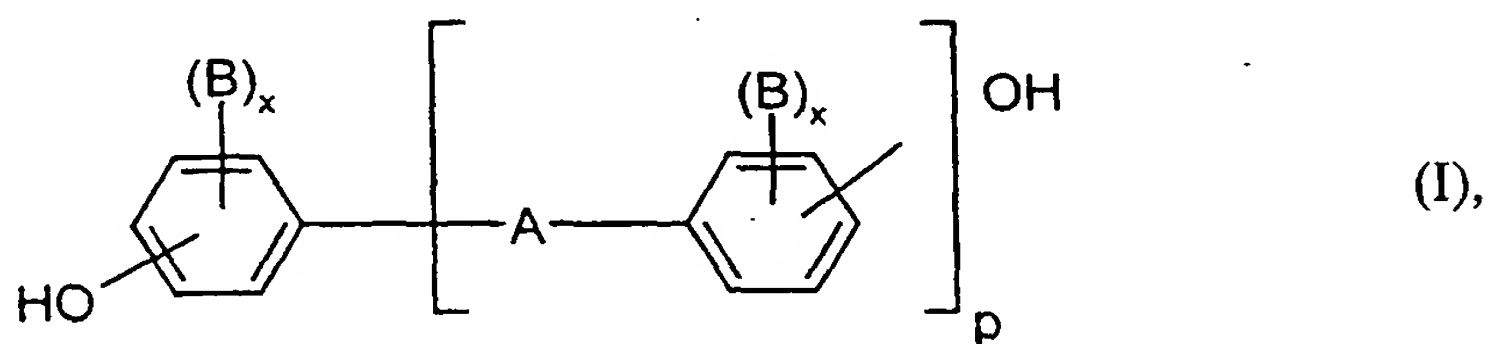
Komponente A

5

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-carbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbe-
 10 kannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe bei-
 spielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience
 Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376,
 DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromati-
 scher Polyester-carbonate z. B. DE-OS 3 077 934).

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von
 15 Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aro-
 matischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalo-
 geniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung
 von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Ver-
 wendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispie-
 20 lweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen
 Polyester-carbonate sind vorzugsweise solche der Formel (I)

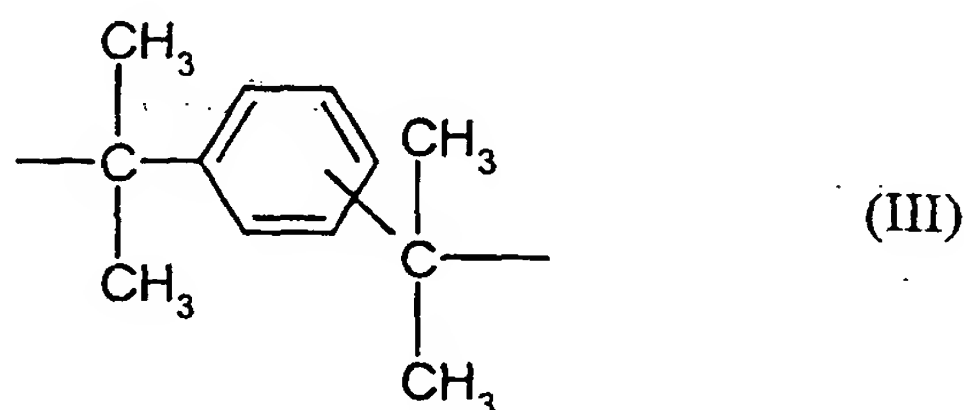


25

wobei

A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalky-
den, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische
gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

5 oder ein Rest der Formel (II) oder (III)



10

B jeweils C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor
und/oder Brom

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

15

p 1 oder 0 sind, und

R⁵ und R⁶ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff
oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

20

X¹ Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe,
dass an mindestens einem Atom X¹, R⁵ und R⁶ gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 15 000 bis 80 000.

5

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

10

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 3 334 782 beschrieben.

15

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphenolen, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

20

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyester carbonaten sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

25

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

30

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

5 Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C_1 - C_{22} -Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C_2 - C_{22} -Monocarbonsäurechloride in Betracht.

10 Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und im Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

15 Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 2 940 024 und DE-OS 3 007 934).

20

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Napthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, 25 Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxy-

30

phenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl)-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyester-carbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,20 bis 1,32 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch eingesetzt werden.

Komponente B

Die Komponente B umfasst ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von

- B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren auf
- B.2 95 bis 5, vorzugsweise 70 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< 0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $< -20^{\circ}\text{C}$.

Die Pfropfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 10 μm , vorzugsweise 0,1 bis 5 μm , besonders bevorzugt 0,2 bis 1 μm .

5 Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

10 B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

15 B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

20 Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

25 Für die Pfropfpolymerisate B geeignete Pfropfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke. EP(D)M-Kautschuk-basierte Systeme eignen sich insbesondere für witterungsstabile Formmassen

Bevorzugte Pfropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke (z. B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, dass die Glasübergangstemperatur
5 der Komponente B.2 unterhalb $<10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $<0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $<-10^{\circ}\text{C}$ liegt.

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk. EP(D)M-Kautschuk ist ebenfalls besonders bevorzugt.

10

Besonders bevorzugte Polymerisate B sind z.B. ABS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie z. B. in der DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) bzw. in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind. Der Gel-
15 anteil der Pfropfgrundlage B.2 beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen).

Die Pfropfcopolymerisate B werden durch radikalische Polymerisation, z.B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch
20 Emulsions- oder Massepolymerisation hergestellt, besonders bevorzugt durch Massepolymerisation.

Besonders geeignete Pfropfkautschuke sind auch ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und
25 Ascorbinsäure gemäß US-P 4 937 285 hergestellt werden.

Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymeri-
30 sation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden und bei der Aufarbeitung mit anfallen.

Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkyl-ester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

10 Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage B.2.

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfropfgrundlage B.2 zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als
5 Pfropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Pfropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540
10 und DE-OS 3 631 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).
15

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.
20

Komponente C

Unter Talk wird ein natürlich vorkommender oder synthetisch hergestellter Talk verstanden.
25

Reiner Talk hat die chemische Zusammensetzung $3 \text{MgO} \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und somit einen MgO-Gehalt von 31,9 Gew.-%, einen SiO₂-Gehalt von 63,4 Gew.-% und einen Gehalt an chemisch gebundenem Wasser von 4,8 Gew.-%. Es handelt sich um ein Silikat mit Schichtstruktur.
30

Natürlich vorkommende Talkmaterialien besitzen im allgemeinen nicht die oben aufgeführte Idealzusammensetzung, da sie durch partiellen Austausch des Magnesiums durch andere Elemente, durch partiellen Austausch von Silizium, durch z.B. Aluminium und/oder durch Verwachsungen mit anderen Mineralien wie z.B. Dolomit, Magnesit und Chlorit verunreinigt sind.

Die speziellen Talksorten im erfindungsgemäßen Sinne zeichnen sich aus durch eine besonders hohe Reinheit, gekennzeichnet durch einen Al_2O_3 -Gehalt von kleiner als 1 Gew.-%, bevorzugt kleiner gleich 0,9 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner gleich 0,7 Gew.-%, insbesondere kleiner gleich 0,5 Gew.-%, aus. Bevorzugte Talksorten im erfindungsgemäßen Sinne zeichnen sich neben der hohen Reinheit (Al_2O_3 -Gehalt) durch einen MgO-Gehalt von 28 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 33 Gew.-%, besonders bevorzugt 30,5 bis 32 Gew.-% und einen SiO_2 -Gehalt von 55 bis 65 Gew.-%, bevorzugt 58 bis 64 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 62,5 Gew.-% aus.

Kommerziell verfügbare Talktypen, die dieser Definition entsprechen, sind z.B. Naintsch A3, A7, A10, A30 und Naintsch Prever M30 der Firma Naintsch Mineralwerke GmbH (Graz, Österreich) sowie die Typen Finntalc MO5SL, MO3, MO5 und M20SL, die durch die Firma Omya GmbH (Köln) vertrieben werden.

Vorteilhaft ist insbesondere der Einsatz des erfindungsgemäßen Talkes in Form von feinvermahlenen Typen mit einer mittleren größten Teilchengröße d_{50} von $<20 \mu\text{m}$, bevorzugt $<10 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt $<5 \mu\text{m}$, insbesondere bevorzugt $<2,5 \mu\text{m}$.

Talktypen im nicht erfindungsgemäßen Sinne sind z.B. Naintsch SE-Standard, Naintsch SE-Super, Naintsch SE-Micro sowie Naintsch ST 10, 15, 20, 30 und 60, die allesamt von der Firma Naintsch Mineralwerke GmbH vertrieben werden sowie Westmin Talk vertrieben über die Firma Omya, MP50-26, MP99-10, MP99-54 sowie M25-38 der Firma Pfizer.

Weitere Zusatzstoffe D

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch weitere Polymere enthalten.

5

Geeignet sind bevorzugt Vinyl(co)Polymerisate (D.2) von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

10

15

D.2.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

20

D.2.2 1 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

25

Die (Co)Polymerisate D.2 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus D.2.1 Styrol und D.2.2 Acrylnitril.

30

Die (Co)Polymerisate gemäß D.2 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massopolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente D.1 besitzen

vorzugsweise Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

5 Geeignet sind weiterhin Polyalkylenterephthalate (D.3) wie sie in EP-A-841 187 beschrieben sind.

10 Bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die aus Terephthalsäure und/oder deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Vinyl(co)polymerisate, Polyalkylenterephthalate oder Mischungen hieraus bis zu einer Menge von 35, besonders bevorzugt bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Zusammensetzung.
15 Ganz besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Zusammensetzung, Vinyl(co)polymerisat, Polyalkylenterephthalat oder Mischungen hieraus.

20 Die erfindungsgemäßen Formmassen können wenigstens ein weiteres der üblichen Additive, wie z.B. Antitropfmittel, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe, Flammenschutzmittel und Pigmente sowie von Talk verschiedene Füll- und Verstärkungsstoffe enthalten.

25 Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die obengenannten Komponenten und gegebenenfalls Zusätze, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

- 5 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Schlagzähigkeit sowie ihrer guten weiteren Eigenschaften wie z.B. ESC-Verhalten (Spannungsrißbeständigkeit), Steifigkeit, Wärmeformbeständigkeit, Fließfähigkeit und Verzugsarmut zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere von solchen mit erhöhten Anforderungen an einen Zäh-Spröd-
10 Übergang bei tiefen Temperaturen.

- Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung Formkörper, insbesondere auch mit dünnen Wandstärken verwendet werden. Die Formkörper können z.B. durch Spritzguss oder Extrusion hergestellt werden. Beispiele für her-
15 stellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer; für Büromaschinen, wie Monitore, (tragbare) Computer, Drucker und Kopierer. Weitere mögliche Einsatzgebiete sind Abdeckplatten und Elektroinstallationskanäle für den Bausektor sowie Teile für den Kfz-Sektor (z.B. Karosserieaußenteile oder Karosserieinnenteile). Die Formmassen sind
20 außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik z.B. für Schalter, Steckdosen und Platinen einsetzbar.

- Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung, Verwendung der Zusammensetzung zur Herstellung von Formkörpern sowie
25 die Formkörper selbst.

Beispiele**Komponente A**

- 5 Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,28, gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B.1

- 10 Pfropfpolymerisat, hergestellt durch Emulsionspolymerisation, von 45 Gew.-Teilen Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 55 Gew.-Teilen eines teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuks (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,3$ bis $0,4 \mu\text{m}$).

15 **Komponente B.2**

Dow Magnum 3904, Masse ABS der Firma Dow Chem. .

Komponente C

20

- C1: Westmin Talk, Talk der Firma Talk der Firma Mondo Minerals Oy (Helsinki, Finnland), vertrieben durch die Firma Omya GmbH (Köln) mit einem MgO-Gehalt von 31 Gew.-%, einem SiO_2 -Gehalt von 61 Gew.-%, und einem Al_2O_3 -Gehalt von 1,0 Gew.-%, $d_{50} = 2,5 \mu\text{m}$ (Vergleich).

25

- C2: Finntalc M05SL, Talk der Firma Mondo Minerals Oy (Helsinki, Finnland), vertrieben durch die Firma Omya GmbH (Köln) mit einem MgO-Gehalt von 31 Gew.-%, einem SiO_2 -Gehalt von 61 Gew.-%, und einem Al_2O_3 -Gehalt von 0,3 Gew.-%, $d_{50} = 2 \mu\text{m}$.

30

- C3: Finntalc M20SL, Talk der Firma Mondo Minerals Oy mit einem MgO-Gehalt von 31 Gew.-%, einem SiO₂-Gehalt von 61 Gew.-% und einem Al₂O₃-Gehalt von 0,3 Gew.-%, d₅₀ = 6 µm.
- 5 C4: Finntalc M30SL, Talk der Firma Mondo Minerals Oy mit einem MgO-Gehalt von 31 Gew.-%, einem SiO₂-Gehalt von 61 Gew.-% und einem Al₂O₃-Gehalt von 0,3 Gew.-%, d₅₀ = 8,5 µm.
- 10 C5: Naintsch A3, Talk der Firma Naintsch Mineralwerke GmbH mit einem MgO-Gehalt von 31,5 Gew.-%, einem SiO₂-Gehalt von 62,0 Gew.-% und einem Al₂O₃-Gehalt von 0,4 Gew.-%, d₅₀ = 1,2 µm.

Bei den angegebenen chemischen Zusammensetzungen handelt es sich um Herstellerangaben. Die Analytik erfolgt nach literaturbekannten Methoden (z.B. durch
15 Röntgenfluoreszenzspektroskopie oder Atomadsorptionsspektroskopie oder Kalorimetrie).

Komponente D-1

- 20 Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Verhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente D-2

- 25 Phosphitstabilisator

Komponente D-3

Pentaerythrittrastearat als Entformungsmittel

30

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten A bis D erfolgt auf einem 3 l-Innenkneteter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270E bei 240°C hergestellt.

5

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt nach Methode ISO 180 1A an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm bei Raumtemperatur.

10

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460.

Die Bestimmung des Zug-E-Moduls erfolgt nach DIN 53 457/ISO 527.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Formmassen

15

Beispiel	A	B1	B2	D1	C1	C5	C2	C3	C4	D3	D2
1	55,1	14,7		22		7,4				0,7	0,1
2 Vergleich	55,1	14,7		22	7,4					0,7	0,1
3	55,1	14,7		22			7,4			0,7	0,1
4	55,1	14,7		22				7,4		0,7	0,1
5	55,1	14,7		22					7,4	0,7	0,1
6	55,1	2,7	34			7,4				0,7	0,1

Tabelle 2: Ergebnisse

Beispiel	a_k [kJ/m ²]	Zäh-/Spröd-Übergang [°C]	Zug-E-Modul [N/mm]	Vicat B120 [°C]
1	34	-5	3040	127
2 Vergleich	13s ¹⁾	>RT	2920	126
3	26s	>RT	2800	nb ²⁾
4	21s	>RT	2826	nb
5	16s	>RT	2883	nb
6	55	-25	2960	126

1) S = spröd

5 2) nb = nicht bestimmt

Aus Tabelle 2 geht hervor, dass die erfindungsgemäßen Beispiele bei vergleichbarem Zug-E-Modul und Vicat-Temperatur eine deutlich bessere Schlagzähigkeit zeigen als das Vergleichsbeispiel

10

Trägt man den mittleren Teilchendurchmesser gegen die Kerbschlagzähigkeit auf (Fig. 1) so findet man erwartungsgemäß eine Zunahme der Kerbschlagzähigkeit zu kleinerer Partikelgröße. Überraschend hingegen ist, dass ein höherer Al₂O₃ Gehalt (Quadrat) selbst bei kleinen Partikelgrößen zu einer merklichen Verschlechterung der Kerbschlagzähigkeit führt. Die Verwendung von Masse ABS (Bsp. 6) bietet im Vergleich zu Emulsions ABS (Bsp.1) bei ansonsten gleicher Füllstoffzusammensetzung zusätzlich noch eine deutliche Erhöhung der Kerbschlagzähigkeit um 62% und ein Absinken des Zäh-Spröd-Überganges um 20°C.

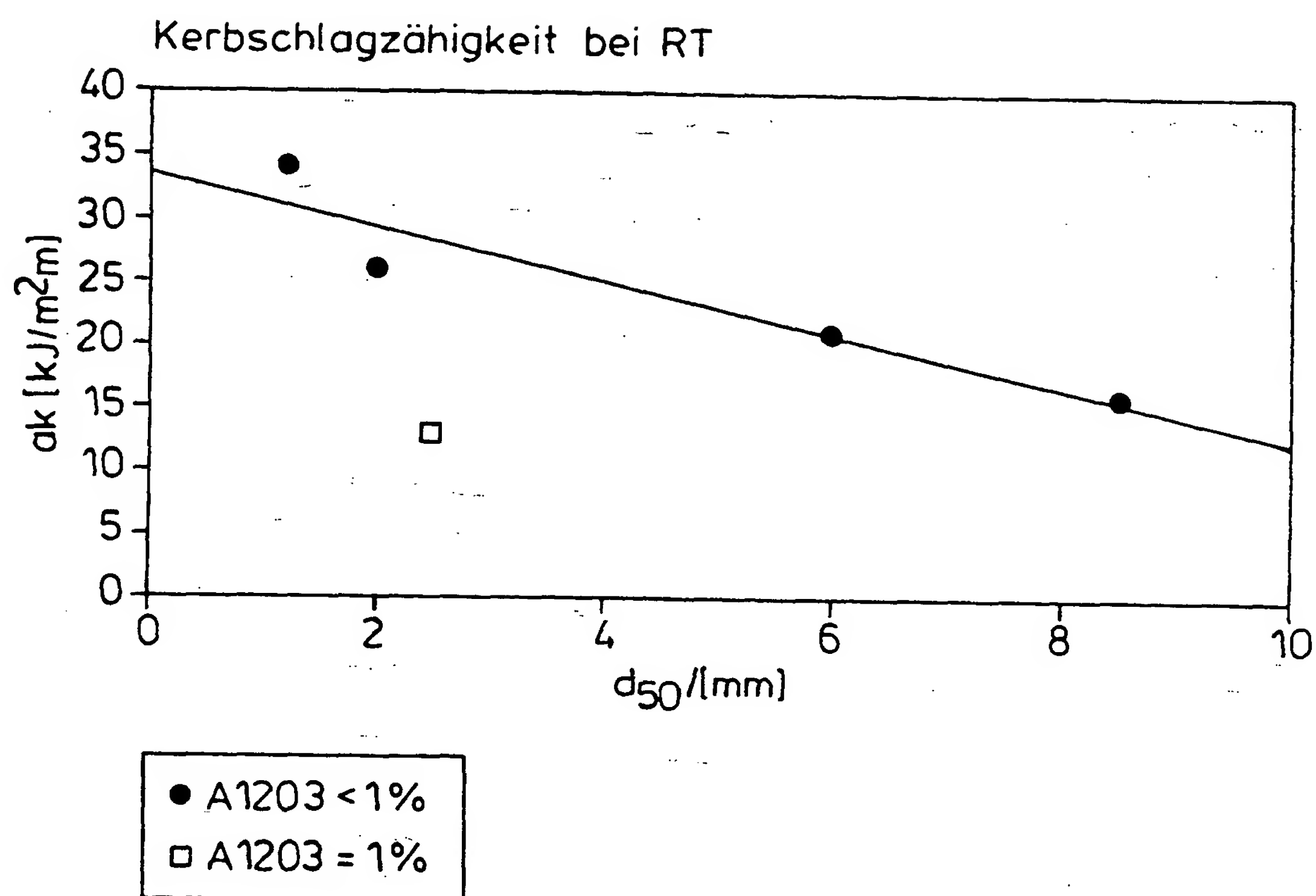
15

Patentansprüche

1. Zusammensetzungen enthaltend Polycarbonat, mindestens ein Schlagzähmodifikator und einen Talk hoher Reinheit, gekennzeichnet durch einen Al_2O_3 -Gehalt < 1 Gew.-%, bezogen auf den Talk.
2. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 enthaltend 40 bis 98 Gew.-% mindestens eines aromatischen Polycarbonats, 0,5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Pfropfpolymerisat und 0,05 bis 40 Gew.-% Talk.
3. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 enthaltend 45 bis 95 Gew.-% mindestens eines aromatischen Polycarbonats, 1 bis 35 Gew.-% mindestens eines Pfropfpolymerisat und 0,5 bis 30 Gew.-% Talk.
4. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 enthaltend einen Talk, gekennzeichnet durch einen MgO-Gehalt von 30-33 Gew.-%, einen SiO_2 -Gehalt von 58 bis 64 Gew.-% und einen Al_2O_3 -Gehalt $< 1,0$ Gew.-%, jeweils bezogen auf den Talk.
5. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 enthaltend einen Talk, gekennzeichnet durch einen Al_2O_3 -Gehalt $\leq 0,9$ Gew.-%, bezogen auf den Talk.
6. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 5, enthaltend einen Talk, gekennzeichnet durch einen Al_2O_3 -Gehalt $\leq 0,7$ Gew.-%.
7. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 enthaltend als Schlagzähmodifikator ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von 5 bis 95 Gew.-% wenigstens eines Vinylmonomeren auf 95 bis 5 Gew.-% mindestens einer Pfropfgrundlage mit einer Glastemperatur $< 10^\circ\text{C}$.

8. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 7 mit Pfropfpolymerisaten auf der Grundlage von Dien-, EP(D)M-, Acrylat- oder Silikonkautschuken.
- 5 9. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 7 enthaltend ein Emulsions- oder Masse-ABS oder Mischungen daraus als Schlagzähmodifikator.
- 10 10. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 enthaltend Vinyl(co)polymerisate, Polyalkylenterephthalate oder Mischungen daraus.
- 10 11. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 10 enthaltend bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, Vinyl(co)polymerisat.
12. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 - 11 enthaltend weitere Additive.
- 15 13. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 - 12 enthaltend Additive ausgewählt aus mindestens einem aus der Gruppe der Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe und Pigmente sowie von Talk verschiedene Füll- und Verstärkungstoffe.
- 20 14. Polycarbonatzusammensetzungen gemäß Anspruch 1 enthaltend 50 bis 90 Gew.-% mindestens eines aromatischen Polycarbonats, 1,5 bis 25 Gew.-% mindestens eines Pfropfpolymerisat gemäß Anspruch 9, 0 bis 20 Gew.-% eines Vinyl(co)polymerisats, und 1 bis 20 Gew.-% eines Talks gemäß der Definition in Anspruch 4, wobei die Summe der Komponenten 100 ergibt.
- 25 15. Verfahren zur Herstellung der Polycarbonatzusammensetzungen gemäß Anspruch 1, wobei die einzelnen Komponenten gemischt und bei erhöhter Temperatur compoundiert werden.

16. Verwendung der Polycarbonatzusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, zur Herstellung von Formkörpern bzw. Formteilen jeglicher Art.
- 5 17. Formkörper bzw. Formteile, erhältlich aus den Polycarbonatzusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche.
18. Karosserieaußenteile und Karosserieinnenteile gemäß Anspruch 17.

Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. onal Application No
PCT/EP 00/12563

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L69/00 C08K3/34 //(C08L69/00,55:02,25:12)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 391 413 A (DOW CHEMICAL CO) 10 October 1990 (1990-10-10) cited in the application abstract; example 3; table 3 page 3, line 46 -page 4, line 4 ---	1-3,7-17
A	EP 0 452 788 A (GE PLASTICS ABS EUROP BV) 23 October 1991 (1991-10-23) cited in the application abstract; examples 2-7; tables 1,3 ---	1-3,7-17
A	DE 197 53 541 A (BASF AG) 10 June 1999 (1999-06-10) claims 1-11; examples 1,2 page 10, line 20 - line 29 --- -/--	1-3,7,8, 10-13, 15-18



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 May 2001

Date of mailing of the international search report

28/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Krische, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/EP 00/12563

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch. Week 199731 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1997-337186 XP002167170 & JP 09 137054 A (SUMITOMO DOW KK), 27 May 1997 (1997-05-27) abstract</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/12563

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0391413 A	10-10-1990	US 5091461 A	25-02-1992
		AU 630180 B	22-10-1992
		AU 5298690 A	11-10-1990
		CA 2014012 A	07-10-1990
		DE 69029338 D	23-01-1997
		DE 69029338 T	05-06-1997
		JP 2294358 A	05-12-1990
		JP 7033473 B	12-04-1995
		KR 145067 B	15-07-1998
		MX 165089 B	21-10-1992
EP 0452788 A	23-10-1991	FR 2661184 A	25-10-1991
		CA 2037743 A	20-10-1991
		DE 69114892 D	11-01-1996
		DE 69114892 T	01-08-1996
		ES 2081382 T	01-03-1996
		JP 2666003 B	22-10-1997
		JP 4227650 A	17-08-1992
		KR 169731 B	20-03-1999
		MX 174337 B	09-05-1994
		US 5162419 A	10-11-1992
DE 19753541 A	10-06-1999	AU 1435799 A	16-06-1999
		WO 9928386 A	10-06-1999
		EP 1037945 A	27-09-2000
JP 9137054 A	27-05-1997	NONE	

PCT/EP 00/12563

```
IPK 7      C08L69/00      C08K3/34      //(C08L69/00,55:02,25:12)
```

IPK. 7 C08L C08K.

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

—/—

Krische, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/12563

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch. Week 199731 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1997-337186 XP002167170 & JP 09 137054 A (SUMITOMO DOW KK), 27. Mai 1997 (1997-05-27) Zusammenfassung -----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12563

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0391413 A	10-10-1990	US 5091461 A	25-02-1992
		AU 630180 B	22-10-1992
		AU 5298690 A	11-10-1990
		CA 2014012 A	07-10-1990
		DE 69029338 D	23-01-1997
		DE 69029338 T	05-06-1997
		JP 2294358 A	05-12-1990
		JP 7033473 B	12-04-1995
		KR 145067 B	15-07-1998
		MX 165089 B	21-10-1992
EP 0452788 A	23-10-1991	FR 2661184 A	25-10-1991
		CA 2037743 A	20-10-1991
		DE 69114892 D	11-01-1996
		DE 69114892 T	01-08-1996
		ES 2081382 T	01-03-1996
		JP 2666003 B	22-10-1997
		JP 4227650 A	17-08-1992
		KR 169731 B	20-03-1999
		MX 174337 B	09-05-1994
		US 5162419 A	10-11-1992
DE 19753541 A	10-06-1999	AU 1435799 A	16-06-1999
		WO 9928386 A	10-06-1999
		EP 1037945 A	27-09-2000
JP 9137054 A	27-05-1997	KEINE	

